

PCT/JP00/06190

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

11.09.00

JPO00/6190

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月10日

REC'D 27 OCT 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第257863号

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

三井金属鉱業株式会社

U

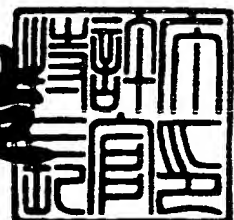
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3083193

【書類名】 特許願
【整理番号】 99380
【提出日】 平成11年 9月10日
【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿
【国際特許分類】 B01J 23/00
【発明の名称】 排気ガス浄化用助触媒

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内

【氏名】 山崎 正敏

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内

【氏名】 阿武 裕一

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
触媒事業部内

【氏名】 篠田 潔

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県上尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社
総合研究所内

【氏名】 八島 勇

【特許出願人】

【識別番号】 000006183

【氏名又は名称】 三井金属鉱業株式会社

【代表者】 宮村 眞平

【代理人】

【識別番号】 100086726

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 浩之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016517

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9905328

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化用助触媒

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒状酸化アルミニウム担体上に、(a) セリウムと、(b) ジルコニウム、イットリウム、ストロンチウム、バリウム及び希土類元素から成る群から選択される少なくとも1種の元素との複合酸化物を担持して成り、焼成後の比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、 400°C での酸素貯蔵能力が $10\text{マイクロモル}/\text{g}$ 以上で、かつ 700°C での酸素貯蔵能力が $100\text{マイクロモル}/\text{g}$ 以上であることを特徴とする排気ガス浄化用助触媒。

【請求項2】 焼成条件が $800\sim 1100^\circ\text{C}$ である請求項1に記載の排気ガス浄化用助触媒。

【請求項3】 粒状酸化アルミニウム担体上に、(a) セリウムと、(b) ジルコニウム、イットリウム、ストロンチウム、バリウム及び希土類元素から成る群から選択される少なくとも1種の元素との複合酸化物を担持して成り、焼成後の比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、 400°C での酸素貯蔵能力が $10\text{マイクロモル}/\text{g}$ 以上で、かつ 700°C での酸素貯蔵能力が $100\text{マイクロモル}/\text{g}$ 以上である排気ガス浄化用助触媒と貴金属触媒とを含んで成ることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内燃機関用等の排気ガスを浄化できる助触媒に関し、より詳細には一酸化炭素、炭化水素及び窒素酸化物等の環境汚染性物質を含む排気ガスを効率良く酸化及び／又は還元して無害な物質へ変換するための助触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車等の内燃機関から排出される排気ガスを浄化するための触媒として、白金、ロジウム、パラジウム等の貴金属をアルミナなどの比表面積の大きい担体上に微分散させたものが用いられている。これらの貴金属は排気ガス中の炭化水素

を酸化して二酸化炭素と水に変換し、一酸化炭素を酸化して二酸化炭素に変換する一方、窒素酸化物を窒素まで還元する機能を有している。即ち、酸化、還元の両反応に対して同時に触媒作用を及ぼして炭素水素、一酸化炭素及び窒素酸化物の3成分を同時に除去することが可能である。この両反応に対する触媒作用を同時に有効に生じさせるためには、燃料と空気の比（空燃比）を一定に（理論空燃比に）保つ必要があることは周知である。

【0003】

しかしながら、自動車等の内燃機関は回転数が瞬時に変化しやすく、又加速、減速、低速走行及び高速走行等の運転状況に応じて空燃比は大きく変化するため酸素センサにより排気ガス中の酸素濃度の変化を判定して、空燃比が絶えず一定になるようにエンジンへの燃料供給量を制御している。

【0004】

一方空燃比の変化に起因して発生する触媒の浄化性能の低下を触媒自体の化学的作用により防止する目的で貴金属触媒と助触媒とを併用している。このような助触媒として例えば酸化セリウムが用いられている。酸化セリウムは排気ガス中の酸素分圧の高低に依存して酸化セリウム中の付着酸素及び格子酸素の脱離及び吸収を行うことができるという特性を有しているので、排気ガスが還元性である場合には、酸化セリウムは酸素を脱離させて $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{CeO}_{2-x} + (x/2) \text{O}_2$ 排気ガス中に酸素を供給して酸化反応を生じさせ、一方排気ガスが酸化性である場合には、逆に酸化セリウムは酸素欠損に酸素を取り込んで $\text{CeO}_{2-x} + (x/2) \text{O}_2 \rightarrow \text{CeO}_2$ 排気ガス中の酸素濃度を減少させて還元反応を生じさせる。このように酸化セリウムは排気ガスの酸化性、還元性の変化を小さくする緩衝剤としての機能を果たし、触媒の浄化性能を維持する。

【0005】

しかしながら、排気ガス浄化用助触媒は内燃機関からの高温ガスに長時間曝されるため劣化しやすい。特に酸化セリウムは耐熱性が低く、高温ガスに曝されると焼結が生じて比表面積が減少し、その結果として助触媒としての初期特性が低下してしまう。このためジルコニア等の他元素を添加して熱安定性を向上させる試みや他元素添加により格子定数を大きくして立方晶の安定性を向上させる試み

がなされているが、満足できる結果は未だ得られていない。

【0006】

又酸化セリウムを酸化アルミニウム（ α 型、 γ 型、 θ 型）と混合して助触媒を調製することは広く行われている技術であるが、この場合には酸化アルミニウムの混在によってその混合物の焼結を物理的に防止する効果はあるものの、酸化セリウム自体の焼結は防止することができない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

仮に酸化セリウムの焼結が防止できたとしても、助触媒を貴金属触媒とともに実際の内燃機関に搭載して排気ガス浄化に使用し続けると、比較的短期間で活性が低下して、実質的な寿命が充分長くできないという問題点がある。

本発明は、内燃機関用等の排気ガス浄化用助触媒として従来から用いられてきた酸化セリウムをセリウム含有複合酸化物として用いることにより、耐熱性を向上させ、熱劣化による性能低下を抑制するとともに、助触媒の性能としての指標となる比表面積及び酸素貯蔵能力の値を特定値以上とすることにより、実用触媒としても長期間の使用に耐える排気ガス浄化用助触媒、及び該助触媒を使用する排気ガス処理方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、粒状酸化アルミニウム担体上に、(a) セリウムと、(b) ジルコニウム、イットリウム、ストロンチウム、バリウム及び希土類元素から成る群から選択される少なくとも1種の元素（本明細書においてセリウム以外のこれらの元素を「添加元素」と略記することがある）との複合酸化物を担持して成り、焼成後の比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、700℃での酸素貯蔵能力が100 マイクロモル/g以上又は400℃での酸素貯蔵能力が10 マイクロモル/g以上であることを特徴とする排気ガス浄化用助触媒であり、この排気ガス浄化用助触媒は貴金属触媒とともに排気ガス浄化用触媒として使用できる。

【0009】

以下本発明を詳細に説明する。

前記したように、酸化セリウムを酸化アルミニウムと混合して助触媒を構成しても、酸化セリウム自体の焼結を防止することはできない。しかしながら本発明者等が種々の実験を繰り返した結果、セリウムと特定の元素と酸素とを含む複合酸化物を該粒状酸化アルミニウム上に担持させることによって熱安定性が高く、焼結性が防止されたセリウム系複合酸化物を含む助触媒が生成することが分かった。この助触媒は、例えばセリウムの水溶性塩及び特定の元素の水溶性塩が溶解している水溶液を粒状酸化アルミニウムと接触させた状態で特定の沈澱剤（還元剤）と接触させかつ反応させて、反応生成物を粒状酸化アルミニウム上に析出させ、該反応生成物が付着している該粒状酸化アルミニウムを焼成してセリウムと特定の元素と酸素とを含む複合酸化物を該粒状酸化アルミニウム上に担持させることによって得られる。

【0010】

更にこの複合酸化物を担持した粒状酸化アルミニウムから成る助触媒のうち、特定の比表面積以上及び特定の酸素貯蔵能力以上の助触媒を使用すると、触媒性能が向上し、かつ実際の排気ガス処理における処理効率が上昇することを知見した。

本発明者等は該知見に基づき、触媒性能向上のために鋭意試験を行った結果、酸化セリウム他の金属酸化物との複合酸化物を用い、該セリウム系複合酸化物を粒状酸化アルミニウムに担持させ、高温焼成後の比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、 700°C における酸素貯蔵能力が 100 マイクロモル/ g 以上又は 400°C における酸素貯蔵能力が 10 マイクロモル/ g 以上とすることにより、長期間に亘って高温に曝されても助触媒としての初期活性からの低下が防止され、高い触媒性能を維持できることを見出し、本発明に到ったものである。

【0011】

本発明の排気ガス浄化用助触媒における酸化アルミニウムと複合酸化物の組成比、及び複合酸化物中のセリウムと添加元素の組成比は特に限定されないが、助触媒中のセリウムの相対量が少なくなると助触媒としての効果が低下する傾向がある。又逆にセリウムの相対量が多くなり過ぎても、セリウムが複合酸化物として存在するだけでなく、酸化セリウム単独でも存在することになったり、あるい

は酸化セリウムが酸化アルミニウムに担持しきれなくなったりする。従ってセリウムの相対量を過度に増加させてもそれに見合った効果は得られない。従って酸化アルミニウムと複合酸化物の組成比は重量比で好ましくは(1 : 0.5) ~ (1 : 4) 程度である。又複合酸化物中のセリウムと添加元素の組成比は酸化物換算の重量で好ましくは(1 : 0.1) ~ (0.1 : 1) 程度であり、より好ましくは(1 : 0.2) ~ (0.2 : 1) 程度である。

【0012】

本発明で使用する酸化アルミニウムは粒状で比表面積が大きくかつ熱安定性が高いことが望ましく、そのような酸化アルミニウムとしては具体的には α -アルミナ、 θ -アルミナ、 γ -アルミナ等があり、これらのアルミナに異種元素(例えばアルカリ土類金属、シリカ等)を少量添加したものであっても良い。但し酸化アルミニウムの一形態であるベーマイトは比表面積が比較的小さく耐熱性にも劣るため、本発明の酸化アルミニウムには含まれない。

前記粒状酸化アルミニウムの粒径については特に限定されないが、表面に複合酸化物を担持した状態でも凝集しにくく、かつ高分散性を維持するためには平均粒径が $10\mu\text{m}$ であることが好ましい。しかし平均粒径が大きくなり過ぎると比表面積が低下して、高温焼成後の比表面積が本発明の助触媒に要求される $40\text{m}^2/\text{g}$ に達しないこともあるため、それらを勘案して適切な値に設定する。

【0013】

本発明における助触媒でセリウムとともに複合酸化物を形成する添加元素は、ジルコニウム、イットリウム、ストロンチウム、バリウム及び希土類元素(例えばランタン、プラセオジウム、ネオジウム、イッテルビウム)から選択される少なくとも1種である。この助触媒はどのような方法により製造しても良いが、通常はセリウムの水溶性塩と添加元素の水溶性塩とを溶解した水溶液に、酸化アルミニウムを分散した分散液と、炭酸水素アルミニウム等の還元剤又はその水溶液を混合しかつ反応させて製造する。このような分散液は、例えばセリウムの水溶性塩と少なくとも1種の添加元素の水溶性塩を水に溶解し、この水溶液中に粒状酸化アルミニウムを分散させて調製したもののでも、あるいはセリウムの水溶性塩と少なくとも1種の添加元素の水溶性塩と粒状酸化アルミニウムとの混合物に水を加

えて調製したものでも良い。

この水溶性塩の種類は特に限定されないが、不純物アニオンの影響を抑えるために硝酸塩を用いることが好ましい。

【0014】

このような水溶液を粒状酸化アルミニウムの細孔内部まで充分浸入させた後、この分散液を沈澱剤及び還元剤として機能する例えば炭酸水素アンモニウム又はその水溶液と混合して反応させる。この混合方法としては、分散液を炭酸水素アンモニウム水溶液に添加しても、炭酸水素アンモニウム水溶液を分散液に添加しても良く、固体の炭酸水素アンモニウムの場合にはそれを分散液に添加して溶解させれば良い。

この方法の他に、セリウムの水溶性塩と添加元素の水溶性塩の水溶液を粒状酸化アルミニウムに付着させ、この酸化アルミニウムを還元剤の水溶液と接触させ反応させる方法を採用することもできる。

【0015】

この水溶液が付着している粒状酸化アルミニウムは該水溶液中に粒状酸化アルミニウムを分散させ、水溶液が粒状酸化アルミニウムの細孔内部まで充分に浸入した後に該粒状酸化アルミニウムを濾過等により取り出して分離するか、あるいは濾材の上に粒状酸化アルミニウムを置き、その上から前記水溶液を流下させることによって調製することができる。

該方法を採用する場合には、セリウム及び添加元素と還元剤の反応生成物の大部分が粒状酸化アルミニウムに付着するが、付着し得る水溶液量が少なくなることがあるという欠点がある。この欠点は水溶液中のセリウムや添加元素の濃度を高めること及び水溶液の流下を繰り返すことにより、ある程度は解消できる。

【0016】

上述のいずれの反応によっても、セリウム及び添加元素を含む反応生成物が粒状酸化アルミニウム上に析出する。この反応生成物は反応条件に応じて複塩であったり複合酸化物であったり、それらの混合物であったりする。例えば分散液を還元剤水溶液中に添加する場合には複合酸化物が生成する傾向があり、逆に還元剤水溶液を分散液中に添加する場合には複塩が生ずる傾向がある。

反応温度は特に限定されないが、室温下より加熱下で反応させた方が耐熱性の高い反応生成物が得られることが分かった。

このようにして得られる反応生成物が付着している粒状酸化アルミニウムを濾過等により分離し洗浄した後、焼成を行う。反応生成物が複塩である場合には、焼成により水や炭酸塩が分解して複合酸化物となり、該複合酸化物は粒状酸化アルミニウム上に担持される。又反応生成物が複合酸化物である場合には、焼成によりそのまま粒状酸化アルミニウム上に担持されて、助触媒となる。

【0017】

この助触媒は、従来の酸化セリウムと酸化アルミニウムの混合粉と異なり、セリウムが複合酸化物として粒状酸化アルミニウム上に強固に担持されているので、助触媒の耐熱性が向上し、長期間に亘って高温に曝されても焼結が防止されかつ熱劣化による性能低下を大幅に抑制できる。又複合酸化物が粒状酸化アルミニウムを被覆しているので、排気ガスとの接触効率が高くなる。

この助触媒製造時の焼成温度は特に限定されず、通常の焼成温度は500～800℃であるが、本発明では焼成は800～1100℃で行うことが好ましい。その理由は、実際に自動車等の内燃機関に搭載される助触媒を含む内燃機関用排気ガス浄化用触媒は、自動車の走行速度等に応じて最高で1000℃を越える温度に曝されることが多く、従って高温焼成を行って耐熱性を更に向上させることが望まれるからである。しかし従来の内燃機関用排気ガス浄化用触媒では、前述の通り助触媒が複合酸化物となっていないため、高温焼成を行うと、酸化セリウムが劣化して酸素の受渡しが行われなくなってしまうという欠点があった。

【0018】

これに対し本発明では、セリウムが添加元素との複合酸化物の形態で助触媒中に存在するため、その耐熱性が格段に向上し、1000℃程度の焼成では活性低下は殆ど無視できる。

しかし高温で焼成するほど触媒全体及び助触媒の比表面積の低下は避けにくくなる。又添加元素の機能は、複合酸化物を形成することにより、セリウムの酸素吸収及び脱離を行う能力（酸素貯蔵能力）を確保する点にある。この酸素貯蔵能

力は助触媒としての機能に直接影響する指標であり、複合酸化物中のセリウムが顕著に高い酸素貯蔵能力を有している。このセリウムの酸素貯蔵能力は一般に温度とともに上昇するが、過酷な焼成により低下することもある。従って本発明では、高温焼成による触媒の耐熱性向上を確保しながら、触媒活性に直接影響する比表面積と酸素貯蔵能力を一定値以上に維持することで助触媒本来の機能である酸化還元反応の補完機能を損なわないようにすることを意図している。

【0019】

前述の通り本発明では助触媒の比表面積を $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上にする。この比表面積は、焼成温度の上昇により減少するが、該焼成温度以上に使用する粒状酸化アルミニウムの比表面積に大きく依存する。従って必要とする焼成条件を考慮し、焼成後の助触媒の比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ 未満となることが予想される場合には、粒径の小さい酸化アルミニウムを使用して、製造される助触媒の比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上になるように調節することが望ましい。

酸化セリウムの酸素貯蔵能力は、酸化セリウムを単独で高温焼成することにより大きく低下するが、本発明のように酸化セリウムが複合酸化物を形成していると殆ど低下は起こらない。この酸素貯蔵能力は温度依存性が高いが、内燃機関用排気ガス浄化用触媒の助触媒として使用する場合には、触媒の使用温度での酸素貯蔵能力が10マイクロモル/g以上であれば助触媒としての機能は充分に発揮される。

【0020】

又本発明のセリウムと添加元素の複合酸化物を含む助触媒の場合、600℃と700℃の間で酸素貯蔵能力が大きく変化し、700℃で酸素貯蔵能力が1000マイクロモル/gを越える。従って本発明の内燃機関用等の排気ガス浄化用触媒を使用して700℃以上の温度で排気ガス処理を行うと、酸化セリウム本来の酸素貯蔵能力が高く維持され、更に一酸化炭素の酸化、炭化水素の酸化及び窒素酸化物の還元等の内燃機関用排気ガス浄化触媒に要求される機能が確保され、排気ガスの無害化が促進できる。又700℃より低温領域である400℃でも複合酸化物を形成しかつ前記比表面積を有していると、助触媒としての機能は充分に発揮される。

【0021】

【発明の実施の形態】

次に本発明の排ガス浄化用助触媒の製造方法の実施例を記載するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

【0022】

(実施例)

実施例 1

硝酸セリウム (CeO_2 換算で50g) 及び硝酸ジルコニウム (ZrO_2 換算で50g) を水に溶解してその総量を3リットルとし、この水溶液3リットル中に γ -アルミナ (比表面積 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $18 \mu\text{m}$) 50gを入れ、十分に分散混合した。この分散液を、炭酸水素アンモニウム150gを溶解した水溶液3リットル中に攪拌しながら少量ずつ滴下して反応させた。この反応によりセリウム及びジルコニウムを含む反応生成物で被覆されたアルミナを得た。

この生成物を十分に洗浄し、濾過した後、 100°C で乾燥し、更に 600°C で3時間焼成して、セリウム及びジルコニウムを含む複合酸化物を担持したアルミナ粉体を得た。

【0023】

この複合酸化物担持アルミナ粉体の組成比 (酸化物換算の重量比)、平均粒径及び比表面積 (高温処理前の欄に記載) 及び大気中 1000°C で3時間高温処理した後のアルミナ粉体の比表面積 (高温処理後の欄に記載) は表1に示す通りであった。アルミナ粉体の比表面積は、 600°C での焼成では $90 \text{ m}^2/\text{g}$ で、 1000°C での焼成後は $48 \text{ m}^2/\text{g}$ に減少したが、 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ を大きく上回っており、満足できる比表面積が得られた。

上記 600°C で3時間焼成して得た複合酸化物担持アルミナ粉体と γ -アルミナ (比表面積 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $18 \mu\text{m}$) とペーマイトバインダーとを重量比で5:5:1になるように秤量し、それらをボールミルで充分混合し、この混合物に水を加えてスラリーを調製した。

【0024】

このスラリーをコーゼライト製ハニカム担体 (直径76mm、長さ100mm、300セル/平方インチ) に160g/リットルになるように担持させ、 500°C で焼成し

た後、パラジウム0.375 g及びロジウム0.075 gを含有する貴金属溶液を含浸させて貴金属をすべて付着担持させた。これを再度500℃で焼成した後、還元剤で還元して助触媒を含む貴金属担持触媒を調製した。

この触媒を大気中、1000℃で20時間高温処理して熱劣化させた。熱劣化後に自動車に取付け、10-15モードに従って排出ガス中の汚染物質の総排出量（自動車の走行距離1キロメートル当たりの一酸化炭素、窒素酸化物及び炭化水素のグラム数）を測定した。その結果を表2に示した。又熱劣化後の触媒担持層を剥離してX線回折を行った結果、 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ と同定される単独ピークが見られた。

【0025】

比較例1

γ -アルミナ（比表面積 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $18\mu\text{m}$ ）、酸化セリウム、酸化ジルコニウム及びペーマイトバインダーを重量比で3:3:3:1となるように秤量し、それをボールミルで充分混合し、この混合物に水を加えてスラリーを調製した。

このスラリーを用い実施例1と同様に処理して助触媒を含む貴金属担持触媒を調製し、該貴金属担持触媒を用いて実施例1と同様にして排出ガス中の汚染物質の総排出量を測定した。その結果は表2に示す通りであった。又熱劣化後の触媒担持層を剥離してX線回折を行った結果、 CeO_2 と ZrO_2 の2本のピークが分離して観察された。

表2のデータから明らかなように、実施例1の触媒による排気ガス処理と比較例1の触媒による排気ガス処理とを比較すると、前者の処理済排気ガス中の一酸化炭素濃度は後者の50.0%、前者の窒素酸化物濃度は後者の69.2%、前者の炭化水素濃度は後者の42.5%であり、実施例1のセリウム含有複合酸化物を助触媒とする触媒を使用することにより、汚染物質がほぼ半減することが分かった。

【0026】

比較例2

硝酸セリウム（ CeO_2 換算で50g）及び硝酸ジルコニウム（ ZrO_2 換算で50g）を水に溶解してその総量を3リットルとし、この水溶液3リットル中に実

施例1で用いた γ -アルミナの代わりにペーマイト（平均粒径6 μ m）59 gを入れ、充分に分散混合した。この分散液を、炭酸水素アンモニウム150 gを溶解した水溶液3リットル中に攪拌しながら少量ずつ滴下して反応させた。この反応によりセリウム及びジルコニウムを含む反応生成物で被覆されたペーマイトを得た。この生成物を充分に洗浄し濾過した後、100℃で乾燥し、更に600℃で3時間焼成して粉体を得た。

【0027】

該粉体の組成比（酸化物換算の重量比）、平均粒径及び比表面積（高温処理前の欄に記載）及び大気中1000℃で3時間高温処理した粉体の比表面積（高温処理後の欄に記載）は表1に示す通りであった。

このスラリーを用い実施例1と同様に処理して助触媒を含む貴金属担持触媒を調製し、該貴金属担持触媒を用いて実施例1と同様にして排出ガス中の汚染物質の総排出量を測定した。その結果は表2に示す通りであった。

実施例1の触媒による排気ガス処理と比較例2の触媒による排気ガス処理とを比較すると、実施例1の一酸化炭素濃度は比較例2の53.2%、窒素酸化物濃度は比較例2の66.1%、炭化水素濃度は比較例2の55.4%であり、汚染物質が大幅に減少することが分かった。

【0028】

比較例3

炭酸水素アンモニウムを溶解した水溶液の代わりに、アンモニア水溶液（アンモニア：水＝1：9）1.5リットルを使用し、分散液をこのアンモニア水溶液に攪拌しながら少量ずつ滴下して反応させたこと以外は比較例2と同一条件で粉体を得て、比較例2と同様にして組成比、平均粒径及び比表面積を測定した。その結果を表1に示した。

【0029】

更に比較例2と同様にして排出ガス中の汚染物質の総排出量を測定した。その結果は表2に示す通りであった。

実施例1の触媒による排気ガス処理と比較例3の触媒による排気ガス処理とを比較すると、実施例1の一酸化炭素濃度は比較例3の66.6%、窒素酸化物濃度は

比較例 3 の 71.4%、炭化水素濃度は比較例 3 の 62.2%であり、いずれも比較例 1 及び 2 より減少率は低い、実施例 1 の触媒を使用すると汚染物質が大幅に減少することが分かった。

【0030】

【表 1】

	組成比 (重量比) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2$	平均粒径 (μm)	粉体の比表面積 (m^2/g)	
			高温処理前	高温処理後
実施例 1	1.00:0.91:0.95	22	90	48
実施例 2	1.00:1.12:0.24	25	86	42
実施例 3	($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeO}_2:\text{La}_2\text{O}_3$) 1.00:0.91:0.95	18	145	105
比較例 1	—	—	—	—
比較例 2	1.00:1.08:0.98	8	88	34
比較例 3	1.00:1.05:1.04	8	76	29

【0031】

実施例 2

実施例 1 の硝酸ジルコニウムに代えて硝酸ランタン (La_2O_3 換算で 10 g) を使用したこと以外は実施例 1 と同一条件でセリウム及びランタンを含む複合酸化物を担持したアルミナ粉体を得た。実施例 1 と同様に測定した組成比、平均粒径及び比表面積を表 1 に示した。

更に実施例 1 と同様にして排出ガス中の汚染物質の総排出量を測定した。その結果は表 2 に示す通りであった。

【0032】

実施例 3

硝酸セリウム (CeO_2 換算で 50 g) 及び硝酸ジルコニウム (ZrO_2 換算で 50 g) を水に溶解してその総量を 0.5 リットルとし、この水溶液 0.5 リットル中に γ -アルミナ (比表面積 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $18 \mu\text{m}$) 50 g を入れ、十分に分散混合した。この分散液を濾過し、回収した粉体を直ちに、炭酸水素アンモニウム 150 g を溶解した水溶液 3 リットル中に攪拌しながら少量ずつ滴下して反応させた。この反応によりセリウム及びジルコニウムを含む反応生成物で被覆され

たアルミナを得た。

【0033】

この生成物を実施例1と同様に処理して、セリウム及びジルコニウムを含む複合酸化物を担持したアルミナ粉体を得た。実施例1と同様に測定した組成比、平均粒径及び比表面積を表1に示した。

【0034】

【表2】

	汚染物質の総排出量 (g/km)		
	CO	NO _x	HC
実施例1	0.42	0.045	0.051
実施例2	0.46	0.050	0.077
実施例3	0.31	0.011	0.021
比較例1	0.84	0.065	0.120
比較例2	0.79	0.068	0.092
比較例3	0.63	0.063	0.082

【0035】

実施例4～6及び比較例4～8

実施例2の方法で用いた硝酸ランタンの代わりに、硝酸プラセオジム（実施例4）、硝酸ネオジム（実施例5）、硝酸イットリウム（実施例6）、硝酸ストロンチウム（比較例4）、硝酸バリウム（比較例5）、硝酸イッテルビウム（比較例6）、硝酸バナジウム（比較例7）又は硝酸インジウム（比較例8）をそれぞれ使用したこと以外は実施例2の製造方法と同様にして複合酸化物担持アルミナ粉体を調製した。

【0036】

これらの各粉体を大気中、1000℃で3時間高温処理した後にそれぞれの比表面積を測定した。その結果を表3に示した。表3から、ランタンの代わりにプラセオジム、ネオジム及びイットリウムを使用したときの高温処理後の比表面積がそれぞれ48、43及び41m²/gで40m²/gを上回ることが分かった。ストロンチウム、バリウム及びイッテルビウムでは、比表面積は40m²/g未満であったが、バナジウム及びインジウムとは異なり、40m²/gに近い38、32及び35m²/g

gであった。従って使用するアルミナ粉体の比表面積を増大させることにより、容易に比表面積を $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上にすることができ、条件によっては本発明で使用する添加元素に含まれる。

【0037】

【表3】

	添加元素	高温処理後の比表面積
実施例4	Pr	48 m^2/g
実施例5	Nd	43 m^2/g
実施例6	Y	41 m^2/g
比較例4	Sr	38 m^2/g
比較例5	Ba	32 m^2/g
比較例6	Yb	35 m^2/g
比較例7	V	12 m^2/g
比較例8	In	16 m^2/g

【0038】

実施例7～9及び比較例15

担体であるアルミナ（ γ -アルミナ又はペーマイト）に、種々の成分比率の酸化セリウム及び酸化ジルコニウムを担持してセリウム及びジルコニウムから成る複合酸化物を担持した助触媒を構成した。使用する担体は γ -アルミナ（実施例7～9、及び比較例9～13）又はペーマイト（比較例14及び15）とし、組成比である $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2$ は順に、1.0:1.0:0.5（実施例7）、1.0:1.0:0.1（実施例8）、1.0:1.0:0.1（実施例9）、1.0:1.0:0.1（比較例9）、1.0:1.0:0.1（比較例10）、1.0:1.0:0.1（比較例11）、1.0:1.0:0.1（比較例12）、1.0:1.0:0.1（比較例13）、1.0:1.0:0.1（比較例14）及び1.0:1.0:0.1（比較例15）とした。

これらの各助触媒を大気中、1000℃で3時間高温処理した。各助触媒の組成比（酸化物換算の重量比）と高温処理後の比表面積を表4に示した。

【0039】

【表 4】

	組成比 (重量比) $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CeO}_2:\text{ZrO}_2$	担体	高温処理後 の比表面積
実施例 7	1.0:1.0:0.5	γ -アルミナ	$43\text{m}^2/\text{g}$
実施例 8	1.0:0.5:0.5	γ -アルミナ	$46\text{m}^2/\text{g}$
実施例 9	1.0:0.2:1.0	γ -アルミナ	$41\text{m}^2/\text{g}$
比較例 9	1.0:1.0:0.1	γ -アルミナ	$38\text{m}^2/\text{g}$
比較例 10	1.0:2.5:1.0	γ -アルミナ	$39\text{m}^2/\text{g}$
比較例 11	1.0:3.5:1.0	γ -アルミナ	$30\text{m}^2/\text{g}$
比較例 12	1.0:1.0:0.0	γ -アルミナ	$18\text{m}^2/\text{g}$
比較例 13	1.0:1.0:0.0	γ -アルミナ	$19\text{m}^2/\text{g}$
比較例 14	1.0:1.0:0.1	ペーマイト	$12\text{m}^2/\text{g}$
比較例 15	1.0:2.5:1.0	ペーマイト	$6\text{m}^2/\text{g}$

【0040】

表 4 に示したデータから明らかなように、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの重量比が (2:1) ~ (1:5) の範囲で高温処理後の助触媒は $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有していた (実施例 7~9)。一方担体としてペーマイトを使用する場合 (比較例 14 及び 15) とジルコニウムを含まない場合 (比較例 12 及び 13) では高温処理後の比表面積は $20\text{m}^2/\text{g}$ 未満で満足できる値ではないが、セリウムのジルコニウムに対する重量比が 2.5 を越える場合 (比較例 9~11) の高温処理後の比表面積は 38、39 及び $30\text{m}^2/\text{g}$ と $40\text{m}^2/\text{g}$ に近い値を示し、使用する γ -アルミナの比表面積によって、容易に助触媒の高温助触媒後の比表面積を $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上にできることが理解できる。

【0041】

実施例 10

実施例 1 で製造した大気中 1000°C で 3 時間高温処理した助触媒の 400、500、600、700 及び 800°C における酸素貯蔵能力を測定した。その結果を図 1 のグラフに \bigcirc で示した。このグラフから、酸素貯蔵能力は 600°C までは徐々に上昇するものの 80 マイクロモル/g 以下であるのに対し、 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ において急増し 700°C では 150 マイクロモル/g とほぼ倍増したことが分かる。酸素貯蔵能力は温度とともに更に上昇し 800°C では 240 マイクロモル/g に達した。

【0042】

実施例11

比表面積の異なる原料酸化アルミニウムを使用し、パラジウムの代わりに白金を使用したこと以外は実施例1の操作に準じて1000℃で3時間焼成した多数の触媒を製造した。

各触媒を担持したコーゼライト製ハニカム担体（直径25.4cm、長さ50cm）を常圧固定床流通反応装置にセットし、擬似排ガスをSV（空間速度）=60000 / 時で供給し、装置内を昇温速度20℃/分で昇温させ、一酸化炭素濃度が半減する温度（ T_{50} ）を測定した。全部で7種類の触媒について T_{50} を測定し、それぞれの触媒の比表面積と T_{50} （CO）の関係を図2に—■—で示した。

【0043】

同じ7種類の触媒を再生してから、一酸化炭素の代わりにプロピレンガスを使用して同様に T_{50} を測定し、それぞれの触媒の比表面積と T_{50} （ C_3H_6 ）の関係を図2に—○—で示した。

同じ7種類の触媒を再度再生してから、プロピレンガスの代わりに窒素酸化物を使用して同様に T_{50} を測定し、それぞれの触媒の比表面積と T_{50} （ NO_x ）の関係を図2に—●—で示した。

図2のグラフから比表面積が大きいほど T_{50} が低くなり、換言すると穏やかな条件で汚染物質の分解が進行することが分かった。

【0044】

実施例12

酸素貯蔵能力（ Δn ）が約50マイクロモル/gになるように酸化アルミニウムを選択して実施例1と同様の助触媒を含む10種類の貴金属助触媒を調製した。同様に酸素貯蔵能力が約100 マイクロモル/gになるように酸化アルミニウムを選択して実施例1と同様の助触媒を含む10種類の貴金属助触媒を調製した。同様に酸素貯蔵能力が約200 マイクロモル/gになるように酸化アルミニウムを選択して実施例1と同様の助触媒を含む3種類の貴金属助触媒を調製した。貴金属触媒の担持貴金属はロジウム又は白金又は白金/ロジウムとした。

【0045】

これらの貴金属触媒を使用して実施例11と同様の装置を使用しかつ温度を400

℃に固定し、更に試料を窒素酸化物として処理を行い、各触媒による窒素酸化物の削減率(η_{400})を測定した。各触媒の酸素貯蔵能力(Δn)と η_{400} の関係を図3に示した(ここで各触媒中の貴金属がロジウムである場合を—□—で、白金である場合を—◇—で、白金/ロジウムである場合を—○—で示した)。

図から分かるように、酸素貯蔵能力が上昇するにつれて窒素酸化物の分解効率が高くなっていた。

【0046】

実施例13

実施例12で調製したものと同一酸素貯蔵能力を有する多数の触媒(貴金属の種類は白金/ロジウム)を使用して、400℃における一酸化炭素(—□—)、プロピレンガス(—◇—)及び窒素酸化物(—●—)の削減率(η_{400})を測定し、酸素貯蔵能力(Δn)と η_{400} の関係を調べた。その結果を図4のグラフに示した。

図4のグラフから、プロピレンガスに関しては酸素貯蔵能力に関係なくほぼ100%の削減率が達成され、窒素酸化物及び一酸化炭素については酸素貯蔵能力の増加とともに削減率が上昇していることが分かる。

【0047】

実施例14

表5の物性を有する7種類の酸化セリウム-酸化ジルコニウム-酸化アルミニウムから成る助触媒、及び表6の物性を有する3種類の酸化セリウム-酸化ジルコニウム-酸化アルミニウム-希土類元素酸化物から成る助触媒を調製し、各助触媒について620℃又は1000℃3時間焼成後の比表面積(m^2/g)、各温度における酸素貯蔵能力(Δn 、 $\mu\text{mol-O}_2/\text{g}$)を測定した。次いで該助触媒に白金とロジウムのモル比が3:1である貴金属触媒を加えて排気ガス浄化用触媒とし、該触媒の一酸化炭素、炭化水素及び窒素酸化物に関する T_{50} (℃)及び η_{400} (%)を測定した。その結果を表5及び表6に示した。なお表中のピーク面積はセリアとジルコニアの粉末X線回折のピーク面積比である。

【0048】

【表 5】

試料番号		Y11	Y12	Y13	Y14	Y15	Y16	Y17
ZrO ₂ ピーク面積比		1.000	0.877	0.562	0.792	0.307	0.530	1.000
CeO ₂ ピーク面積比		0.000	0.123	0.438	0.208	0.693	0.470	0.000
重量 %	CeO ₂	15	25	35	6	14	10	10
	ZrO ₂	35	25	15	14	6	10	20
	Al ₂ O ₃	50	50	50	80	80	80	70
比表面積 m ² /g	620 °C×3h	95.4	102.7	109.3	134.5	140.3	131.9	122.8
	1000 °C×3h	59.5	64.9	61.3	94.2	93.9	92.9	87.1
酸素貯蔵 能力 μmolO ₂ /g	400 °C	30.8	9.4	0.0	19.1	0.0	7.8	27.0
	500 °C	40.1	23.0	8.0	33.2	0.0	15.2	32.5
	600 °C	47.8	67.7	2.9	34.7	10.1	18.2	72.7
	700 °C	111.7	194.3	116.0	40.4	37.3	45.9	109.4
	800 °C	263.5	277.1	144.4	56.8	26.1	77.3	101.1
T ₅₀ (°C)	CO	281	285	280	269	269	272	270
	HC	281	283	279	269	268	270	269
	NO _x	255	260	259	250	245	251	247
η ₄₀₀ (%)	CO	77.0	75.6	73.5	70.2	72.4	72.2	74.8
	HC	99.2	99.5	99.2	99.2	99.3	99.0	98.5
	NO _x	91.3	94.0	88.0	76.8	78.8	83.7	82.4

【0049】

【表 6】

試料番号		Y 1 8	Y 1 9	Y 2 0
ZrO ₂ ピーク面積比		1.000	1.000	1.000
CeO ₂ ピーク面積比		0.000	0.000	0.000
重量 %	CeO ₂	31.4	31.4	31.4
	ZrO ₂	33.3	33.3	33.3
	Al ₂ O ₃	33.3	33.3	33.3
	希土類元素	2.0 (La ₂ O ₃)	2.0 (Pr ₂ O ₃)	2.0 (Gd ₂ O ₃)
比表面積 m ² /g	620 °C×3h	89.1	90.0	89.5
	1000°C×3h	49.6	50.4	49.7
酸素貯蔵 能力 μmolO_2 /g	400 °C	30.8	30.4	32.3
	500 °C	118.3	119.5	120.5
	600 °C	132.6	135.4	134.5
	700 °C	287.8	288.4	287.8
	800 °C	443.1	450.2	440.5
T ₅₀ (°C)	CO	296	290	294
	HC	295	290	292
	NO _x	266	260	263
η_{400} (%)	CO	72.2	72.5	72.4
	HC	99.6	99.7	99.7
	NO _x	88.1	88.3	88.2

【0050】

【発明の効果】

本発明は、粒状酸化アルミニウム担体上に、(a) セリウムと、(b) ジルコニウム、イットリウム、ストロンチウム、バリウム及び希土類元素から成る群から選択される少なくとも1種の元素との複合酸化物を担持して成り、焼成後の比表面積が40m²/g以上で、400 °Cでの酸素貯蔵能力が10マイクロモル/g以上で、

かつ700℃での酸素貯蔵能力が100 マイクロモル/g以上であることを特徴とする排気ガス浄化用助触媒（請求項1）である。

本発明の助触媒では、併用可能な貴金属触媒の触媒作用を補完する酸化セリウムが添加元素との間に複合酸化物を形成しているため、比較的高温で焼成しても酸化セリウムが遊離せず耐熱性を有する添加元素により保護され、長期間活性が低下することが殆どない。

【0051】

特に高温焼成後においても比表面積及び酸素貯蔵能力をそれぞれ特定値以上に維持しているため、耐熱性向上への寄与と比表面積減少という触媒にとって背反する効果を有する高温焼成を行っても活性低下による不利益より高温焼成による利益の方が大きく、排気ガス温度が1000℃又はそれ以上の高温になることのある自動車等の内燃機関で使用しても殆ど劣化を招くことなく長期間使用できる。

触媒に耐熱性を与えるために好ましい焼成条件、特に実車レベルでの高温排気ガスに対する耐熱性を有する触媒を得るための焼成条件は800～1100℃であり（請求項2）、このような過酷な焼成条件で焼成し、焼成後の比表面積が40m²/g以上で、700℃での酸素貯蔵能力が100 マイクロモル/g以上となるような助触媒は、自動車に搭載して組成比が大きく変動する排気ガス浄化用として長期間使用しても、殆ど劣化することない。

【0052】

貴金属触媒と前述の助触媒とで排気ガス浄化用触媒を構成し（請求項3）、この触媒を使用して400℃以上の温度で、一酸化炭素、炭化水素及び窒素酸化物を含有する排気ガスを処理すると、前記助触媒は600℃と700℃の間で酸化セリウムの酸素貯蔵能力が大幅に上昇し、特に700℃以上での反応により酸化セリウムの活性が最大限に生かされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例10における雰囲気温度と酸素貯蔵能力の関係を示すグラフ。

【図2】

実施例11における触媒の比表面積と一酸化炭素の半減温度（T₅₀）の関係を示



すグラフ。

【図3】

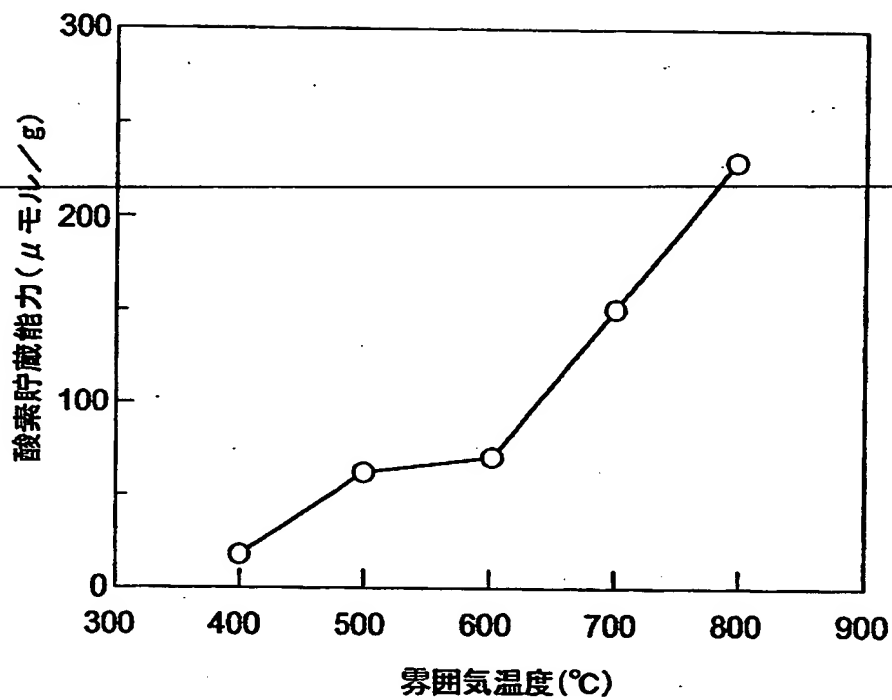
実施例12における酸素貯蔵能力 (Δn) と窒素酸化物の削減率 (η_{400}) の関係を示すグラフ。

【図4】

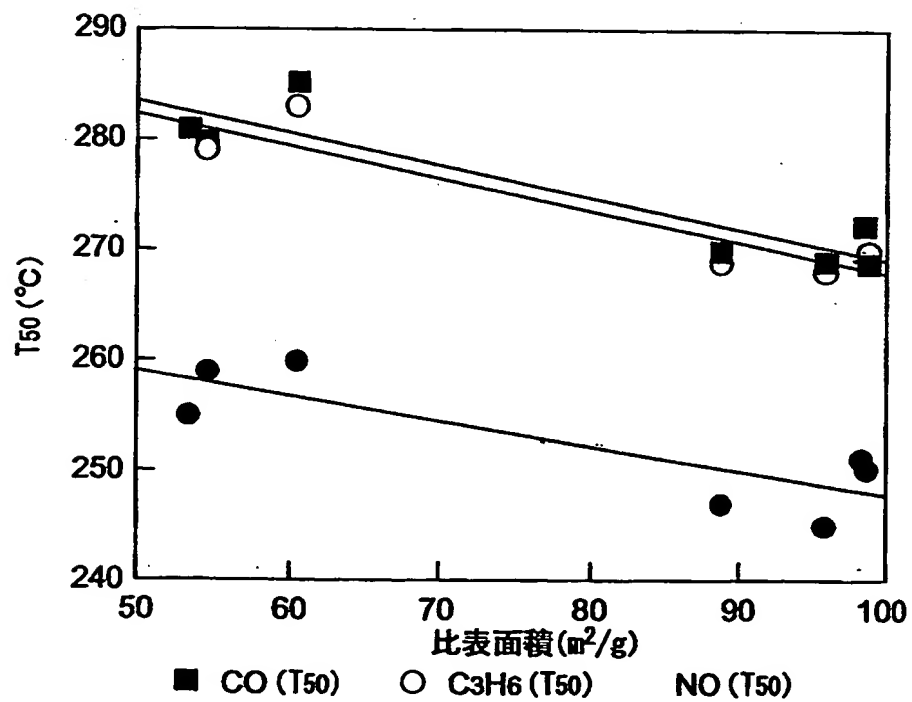
実施例13における酸素貯蔵能力 (Δn) と一酸化炭素、プロピレンガス及び窒素酸化物の各削減率 (η_{400}) の関係を示すグラフ。

【書類名】 図面

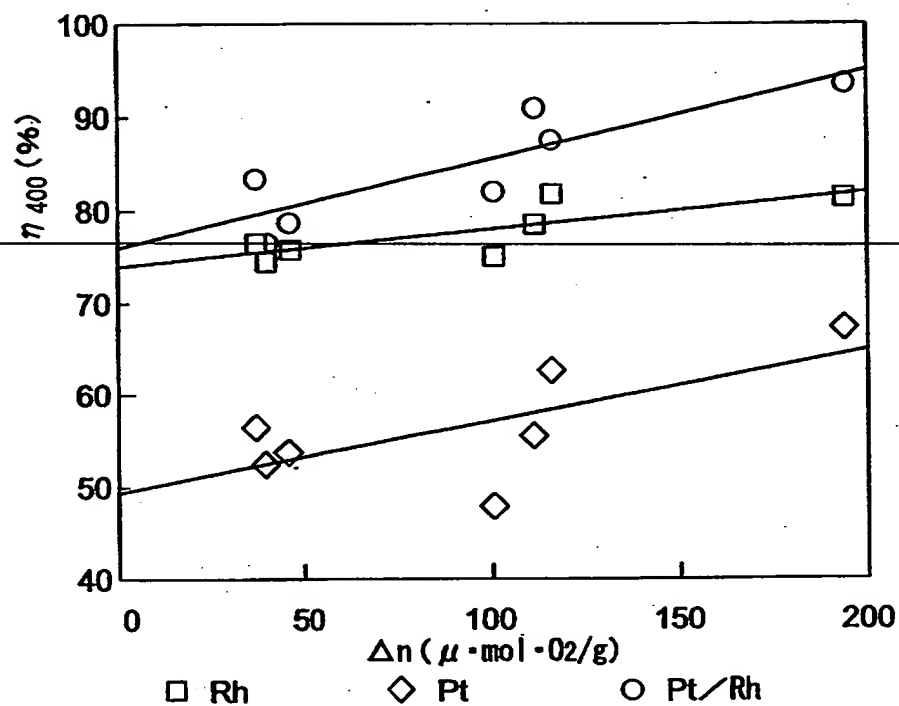
【図 1】



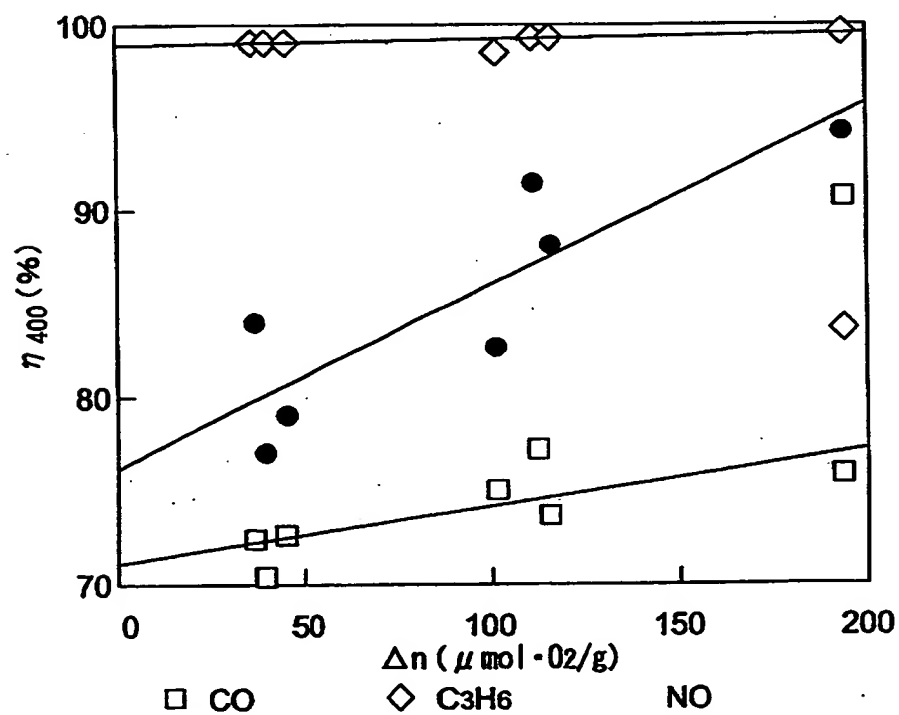
【図 2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化セリウムの有する酸素貯蔵能力を有効に生かせ、かつ高温焼成による耐熱性をも具備する排気ガス浄化用助触媒を提供する。

【解決手段】 粒状酸化アルミニウム担体上に、(a) セリウムと、(b) ジルコニウム、イットリウム、ストロンチウム、バリウム及び希土類元素から成る群から選択される少なくとも1種の元素との複合酸化物を担持した、焼成後の比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、 400°C での酸素貯蔵能力が $10\text{マイクロモル}/\text{g}$ 以上で、 700°C での酸素貯蔵能力が $100\text{マイクロモル}/\text{g}$ 以上である排気ガス浄化用助触媒及び該助触媒と貴金属触媒を組み合わせた排気ガス浄化用触媒。セリウムが複合酸化物として含有され酸化セリウム単独の場合よりも耐熱性が向上するため、高温下での使用が可能になる。しかも触媒性能に直結する比表面積及び酸素貯蔵能力が高温下での使用時も満足できる高い値に維持されるため、比表面積の低下という高温下での使用の欠点をほぼ解決し、耐熱性が向上するという利点を得られる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006183]

1. 変更年月日	1999年 1月12日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都品川区大崎1丁目11番1号
氏 名	三井金属鉱業株式会社